

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 31 03 499 A 1

⑳ Aktenzeichen:
㉔ Anmeldetag:
㉕ Offenlegungstag:

P 31 03 499.3
3. 2. 81
26. 8. 82

⑤① Int. Cl. 3:
C 08 L 75/04

C 08 G 18/40
C 08 G 18/10
C 09 B 67/46
C 09 D 11/02
C 09 D 17/00
C 09 D 5/14
A 01 N 25/10
A 61 K 9/00
A 61 K 7/46
C 11 D 17/00
A 61 K 47/00

17

㉚ Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

㉛ Erfinder:
Schäpel, Dietmar, Dr., 5000 Köln-Buchheim, DE

⑤④ Wirkstoffhaltige Gelmassen mit Depotwirkung auf Basis einer Polyurethanmatrix und höhermolekularen Polyolen, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung

Die Erfindung betrifft wirkstoffhaltige, wasserfreie Gelmassen mit Depotwirkung, bestehend aus einer Polyurethanmatrix und höhermolekularen Polyolen als Dispersionsmittel und Wirkstoffe, sowie ein Verfahren zur Herstellung der Gelmassen in Anwesenheit der Wirkstoffe. Als Wirkstoffe können Biozide, Pharmazeutika, etherische Öle, Duftstoffe, Farben, Reinigungsmittel, Alterungsschutzmittel, Gleit- und Antistatizmittel und andere eingesetzt werden. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) ein oder mehrere Di- und/oder Polyisocyanate mit
 - b) einer oder mehreren Polyhydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht zwischen 1000 und 12000 und einer OH-Zahl zwischen 20 und 112,
 - c) 0,1 bis 50 Gew.-% an Wirkstoffen, bezogen auf a) -e), gegebenenfalls
 - d) Katalysatoren für die Reaktion zwischen Isocyanat- und Hydroxylgruppen, sowie gegebenenfalls
 - e) aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Füll- und Zusatzstoffen umsetzt, wobei die Isocyanatkennzahl zwischen 15 und 60 liegt, das Produkt der Funktionalitäten der Polyurethan-bildenden Komponenten mindestens 5,2 beträgt und die Polyhydroxylverbindungen im wesentlichen frei an Hydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht unter 800 sind.
- (31 03 499)

DE 3103499 A1

BEST AVAILABLE COPY

Patentansprüche

- 1) Wirkstoffhaltige, wasserfreie Gele, bestehend aus
15 bis 62 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (1)
und (2), einer hochmolekularen Matrix;
- 5 85 bis 38 Gew.-%, bezogen auf die Summe von aus
(1) und (2) eines in der Matrix durch Nebenvalenz-
kräfte gebundenen flüssigen Dispersionsmittels;
- Wirkstoffen, sowie gegebenenfalls
- 0 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (1)
10 und (2), an Füll- und/oder Zusatzstoffen,
- dadurch gekennzeichnet, daß
- a) die hochmolekulare Matrix ein kovalenz ver-
netztes Polyurethan ist,
- b) das flüssige Dispersionsmittel aus einer oder
15 mehreren Polyhydroxylverbindungen mit einem
Molekulargewicht zwischen 1000 und 12 000 und
einer OH-Zahl zwischen 20 und 112 besteht,
wobei das Dispersionsmittel im wesentlichen
keine Hydroxylverbindungen mit einem Mole-
20 kulargewicht unter 800 enthält, und
- c) 0,1 bis 50 Gew.-% an Wirkstoffen in der wirk-
stoffhaltigen Gelmasse enthalten sind.

- 2) Verfahren zur Herstellung von wirkstoffhaltigen wasserfreien Gelmassen mit Depotwirkung auf der Basis von Polyurethangelen, dadurch gekennzeichnet, daß man
- 5 a) ein oder mehrere Di- und/oder Polyisocyanate mit
b) einer oder mehreren Polyhydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht zwischen 1000 und 12 000 und einer OH-Zahl zwischen 20 und 112,
10 c) 0,1 bis 50 Gew.-% an Wirkstoffen, gegebenenfalls
d) Katalysatoren für die Reaktion zwischen Isocyanat- und Hydroxylgruppen, sowie gegebenenfalls
15 e) aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Füll- und Zusatzstoffen umsetzt,
- wobei die Isocyanatkennzahl zwischen 15 und 50 liegt,
- 20 das Produkt der Funktionalitäten der Polyurethanbildenden Komponenten mindestens 5,2 beträgt und
- die Polyhydroxylverbindungen im wesentlichen frei sind an Hydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht unter 800.
- 25 3) Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyhydroxylverbindungen ein Molekulargewicht zwischen 1700 und 6000 aufweisen und das Produkt der Funktionalitäten der Polyurethan-

bildenden Komponenten mindestens 6,2 beträgt.

- 5 4) Verfahren nach Ansprüchen 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß 0,5 bis 35 Gew.-% an Wirkstoffen in Polyolverbindungen gelöst oder dispergiert verwendet werden.
- 10 5) Verfahren nach Ansprüchen 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Wirkstoffe aus der Gruppe der Biozide, Pharmazeutika, Naturstoffe wie etherische Öle, Duftstoffe, Farben, Detergentien und Waschlösungsmittel, Stempel- und Druckfarben, Alterungsschutzmittel, Gleitmittel und Antistatika, Reinigungs- und Pflegemittel, Antifoulingmittel und Holzschutzmittel, sowie Pflanzennährstoffe, Frischhaltungsmittel und Wachstumsregulatoren sind.
- 15 6) Verfahren nach Ansprüchen 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Wirkstoffe frei von reaktiven Gruppen sind welche unter den Bedingungen der Gelbildung weitgehend oder vollständig unter Fixierung reagieren.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen OER/kl/bc/c

Wirkstoffhaltige Gelmassen mit Depotwirkung auf Basis
einer Polyurethanmatrix und höhermolekularen Polyolen,
sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung

- Die Erfindung betrifft wirkstoffhaltige, wasserfreie Gelmassen mit Depotwirkung, bestehend aus einer Polyurethanmatrix und höhermolekularen Polyolen als Dispersionsmittel und Wirkstoffen, sowie ein Verfahren
- 5 zur Herstellung der Gelmassen in Anwesenheit der Wirkstoffe. Als Wirkstoffe können Biozide, Pharmazeutika, etherische Öle, Duftstoffe, Farben, Reinigungsmittel, Alterungsschutzmittel, Gleit- und Antistatikmittel und andere eingesetzt werden.
- 10 Wirkstoffe enthaltende Gelmassen mit Depotwirkung, bei denen die Wirkstoffe über einen Zeitraum von Wochen bis Monaten an das umgebende Medium abgegeben werden, sind beispielsweise aus den US-Patentschriften 3 822 238 und 3 975 350 bekannt. Weiterhin ist
- 15 es aus der DE-OS 25 21 265 bekannt, wasser- und/oder alkoholhaltige Polyurethan-Polyharnstoffgele in Gegenwart von Duftstoffen herzustellen. Hierbei werden Trägermaterialien auf Basis Wasser enthaltender Gele

- beschrieben, die die vielfältigsten Agentien enthalten können, z.B. Pharmazeutika, Biozide oder Duftstoffe. Derartige Wassergele haben jedoch den Nachteil, daß viele Agentien, z.B. Biozide, durch die Anwesenheit des Wassers relativ schnell zersetzt werden können und somit die Zeit der Wirksamkeit dieser Gele, d.h. der Depoteffekt, stark verkürzt wird. Weiterhin ist bekannt, Wirkstoffe massiven und/oder geschäumten hochmolekularen Polyurethanen zu inkorporieren (CH-PS 289 915).
- Derartige hochmolekulare Polyurethane haben jedoch den Nachteil, daß ein hoher Anteil der inkorporierten flüssigen Agentien in Folge des durchgängig hochmolekularen Aufbaus und/oder zu hohem Hartsegmentanteil im Polyurethan verbleibt und damit für die Depotwirkung verloren ist. Feste aktive Agentien können nur sehr begrenzt eingesetzt werden; nicht-flüchtige Festsubstanzen wandern nicht heraus und leichtflüchtige feste Agentien können nur für sehr kurze Zeit und in sehr geringer Menge herausdiffundieren.
- Es wurde nun überraschend gefunden, daß man Gelmassen mit verbesserter Depotwirkung, gleichmäßiger Wirkstoffabgabe, hoher Wirkstoffkonzentration, guter Stabilität der Wirkstoffzusätze und guter Migrationsfähigkeit der Wirkstoffe erhält, wenn man Wirkstoffe in höhermolekularen Polyolen löst bzw. dispergiert und Di- und/oder Polyisocyanate, sowie Katalysatoren und gegebenenfalls übliche Zusatzstoffe zumischt, wobei die noch zu nennenden Voraussetzungen einzuhalten sind.

Die Vorteile der neuartigen Gelmassen liegen darin, daß in der nur teilweise vernetzten Polyurethanmatrix ein hoher Anteil an höhermolekularen Polyolen vorliegt, welcher die Migration und Abgabe der Wirkstoffe nach außen ermöglicht und steuert.

Die wirkstoffhaltigen Gele werden erhalten, indem man ein oder mehrere höherfunktionelle, höhermolekulare Polyole in Gegenwart der Wirkstoffe und gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren und üblichen Füll- und Zusatzstoffen für Polyurethane, mit einer solchen Menge an organischen Di- und/oder Polyisocyanaten umsetzt, daß eine Isocyanatkennzahl von etwa 15 bis 60 resultiert. Unter "Isocyanatkennzahl" soll im folgenden das Äquivalenzverhältnis $(\text{NCO/OH}) \times 100$ verstanden werden.

Wie gefunden wurde, entstehen nur dann erfindungsgemäße, elastische und hinreichend dimensionsstabile Gele, die aus einer kovalent vernetzten Polyurethanmatrix und einem oder mehreren darin fest (d.h. ohne die Gefahr eines störenden Ausschwitzens) gebundenen Polyolen aufgebaut sind, wenn die miteinander reagierenden Isocyanat- bzw. Polyolkomponenten eine gewisse Mindestfunktionalität aufweisen und wenn die Polyole im wesentlichen frei von Anteilen mit einem Molekulargewicht unterhalb von 800, vorzugsweise unterhalb von 1000 sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit wirkstoffhaltige Gele, bestehend aus

- 5 (1) 15 - 62 Gew.-%, bevorzugt 20 - 57 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 - 47 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (1) und (2) einer hochmolekularen Matrix und
- 10 (2) 85 bis 38 Gew.-%, bevorzugt 80 - 43 Gew.-%, besonders bevorzugt 75 - 53 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (1) und (2), eines in der Matrix durch Nebenvalenzkräfte gebundenen flüssigen Dispersionsmittels,
- (3) Wirkstoffen, sowie gegebenenfalls
- (4) 0 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (1) und (2) an Füll- und/oder Zusatzstoffen,

welche dadurch gekennzeichnet sind, daß

- 15 a) die hochmolekulare Matrix ein kovalent vernetztes Polyurethan ist,
- b) das flüssige Dispersionsmittel aus einer oder mehreren Polyhydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht zwischen 1000 und 12 000, vorzugsweise
- 20 zwischen 1700 und 6000, und einer OH-Zahl zwischen 20 und 112, vorzugsweise zwischen 28 und 84, besonders bevorzugt zwischen 30 und 56 besteht, wo-

bei das Dispersionsmittel im wesentlichen keine Hydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht unter 800, vorzugsweise unter 1000 enthält, und

- 5 c) 0,1 - 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 - 35 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,75 - 25 Gew.-%, an Wirkstoff in der wirkstoffhaltigen Gelmasse enthalten sind.

Die erfindungsgemäßen Gele können, wie schon erwähnt, in überraschend einfacher Weise durch direkte Umsetzung
10 von Polyisocyanaten mit den genannten höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen in Gegenwart der Wirkstoffe in einem Isocyanatkennzahlbereich von ca. 15 bis 60, vorzugsweise 20 bis 45, besonders bevorzugt 25 bis 40, hergestellt werden, sofern die polyurethanbildenden
15 Komponenten (Polyisocyanate und Polyhydroxylverbindungen) zusammen polyfunktional sind, d.h. sofern das Produkt aus Isocyanat-Funktionalität und (wie unten auf Seite 6 beschrieben zu berechnende) Polyol-Funktionalität größer als 4 ist, d.h. daß z.B.
20 eine oder mehrere, mehr als bifunktionelle Komponenten in die Polyurethanbildungsreaktion eingesetzt werden. Andernfalls entstehen keine Gele aus kovalent vernetzter Polyurethanmatrix und nicht umgesetzten Polyolen, sondern die aus der Polyurethanchemie an sich bekannten,
25 flüssigen OH-Präpolymere.

Im allgemeinen müssen die polyurethanbildenden Kom-

ponenten umso höherfunktionell sein, je niedriger die Isocyanatkennzahl liegt, wobei das eingesetzte Polyol primäre und/oder sekundäre OH-Gruppen aufweisen kann. Im Falle der Verwendung von Gemischen von Polyolen mit primären und sekundären OH-Gruppen ist zu beachten, daß die primären Hydroxylverbindungen bevorzugt mit der Isocyanatkomponente reagieren, so daß unter "Funktionalität der Polyolkomponente" dann im wesentlichen die OH-Funktionalität des primären Polyols zu verstehen ist. Zur Berechnung der Isocyanatkennzahl soll im Sinne der vorliegenden Erfindung jedoch jeweils die Gesamtmenge der Polyolkomponente herangezogen werden.

Bei der Herstellung der Polyurethanmatrix soll das Produkt aus Isocyanat-Funktionalität und, wie oben beschrieben, zu berechnender Polyol-Funktionalität mindestens 5,2, vorzugsweise mindestens 6,2, insbesondere mindestens 8, besonders bevorzugt sogar mindestens 10, betragen.

Ein Funktionalitätsprodukt von 5,2 wird beispielsweise bei einem Kennzahlbereich von ca. 60 erreicht, wenn man eine Polyolkomponente mit der Funktionalität von 2,6 und ein Diisocyanat einsetzt.

Im Falle einer Isocyanatkennzahl von 50 und rein primärer und sekundärer Polyolkomponente sollte das Produkt der Funktionalitäten mindestens 6,2, vorzugsweise 8 be-

tragen; im Falle einer Isocyanatkennzahl von 30 und rein primärer oder sekundärer Polyolkomponente, mindestens 9, vorzugsweise mindestens 10. Näheres ist in dieser Hinsicht den Ausführungsbeispielen zu entnehmen.

- 5 Gegenstand der Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung von wirkstoffhaltigen, wasserfreien Gelmassen mit Depotwirkung auf der Basis von Polyurethangelen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man
- 10 a) ein oder mehrere Di- und/oder Polyisocyanate mit
- b) einer oder mehreren Polyhydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht zwischen 1000 und 12.000, vorzugsweise zwischen 1700 und 6000, und einer OH-Zahl zwischen 20 und 112, vorzugsweise zwischen
- 15 28 und 84, besonders bevorzugt zwischen 30 und 56,
- c) 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 35 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,75 bis 25 Gew.-% an Wirkstoffen, bezogen auf die Summe a-e, gegebenenfalls
- 20 d) Katalysatoren für die Reaktion zwischen Isocyanat- und Hydroxylgruppen, sowie gegebenenfalls
- e) aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Füll- und Zusatzstoffen,

mischt, wobei die Isocyanatkennzahl zwischen 15 und 60 liegt, das Produkt der Funktionalitäten der polyurethanbildenden Komponenten mindestens 5,2, vorzugsweise 6,2, insbesondere 8, besonders bevorzugt 10 beträgt und
5 die Polyhydroxylverbindungen im wesentlichen frei sind an Hydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht unter 800, vorzugsweise unter 1000.

Die Konsistenz der erfindungsgemäßen Gele kann zwischen einem gelee- oder gallertartigen und einem
10 mehr oder minder hochelastischen Zustand liegen. Dieser breite Bereich wird, wie in den Ausführungsbeispielen erläutert ist, bei Variation der Isocyanatkennzahl und der Funktionalität der Ausgangskomponenten überstrichen.

15 Es ist besonders überraschend, daß die erfindungsgemäßen Gele außerordentlich stabil sind. Auch nach längerer Lagerung tritt keine wesentliche Phasentrennung ein. Das Dispersionsmittel Polyol ist also sehr fest im Gel festgehalten. Durch geeignete Auswahl der
15 Mischungspartner können Gele erhalten werden, bei denen eine Abgabe des Dispersionsmittels auch bei Temperaturen von 50 bis 100°C nicht erfolgt. Infolge der Unlöslichkeit in Dimethylformamid kann man davon ausgehen, daß die Polymerketten in den erfindungsgemäßen Gelen
20 mindestens teilweise kovalent vernetzt sind, während der restliche Teil der Polymerketten bzw. der freien Polyole

über Nebenvalenzkräfte oder mechanische Verschlaufungen gebunden sind. Es erscheint sehr überraschend, daß offenbar ein Großteil der Polyole auch nach der Reaktion mit Polyisocyanaten noch ohne Polyurethanbildung in der Polyurethanmatrix vorliegt, da er als solcher z.B. extrahiert werden kann.

Das bzw. die Polyole erfüllen, wie erläutert, neben ihrer Funktion als Aufbaukomponente für die Polyurethanmatrix zusätzlich noch die Rolle des Dispersionsmittels, das auch für die Löslichkeit, Migration und Abgabe der Wirkstoffe aus dem Gel eine wesentliche Rolle spielt.

Bei den erfindungsgemäß zu verwendenden höhermolekularen Polyolen handelt es sich vorzugsweise um die in der Polyurethanchemie an sich bekannten, bei Raumtemperatur oder wenig oberhalb flüssigen Polyhydroxypolyester, -polyether, -polythioether, -polyacetale, -polycarbonate oder -polyesteramide des oben angegebenen Molekulargewichtsbereichs, OH-Zahlbereichs und OH-Funktionalität.

Die in Frage kommenden Hydroxylgruppen aufweisenden Polyester sind z.B. Umsetzungsprodukte von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen und gegebenenfalls zusätzlich drei- und vierwertigen Alkoholen mit mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen Carbonsäuren. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entspre-

chenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niedrigen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyester verwendet werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer und/oder heterocyclischer Natur sein und gegebenenfalls, z.B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein.

Als Beispiele für solche Polycarbonsäuren und deren Derivate seien genannt: Adipinsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydro- oder Hexahydrophthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Trimellitsäure, Maleinsäureanhydrid, di- und trimerisierte ungesättigte Fettsäuren, Terephthalsäuredimethylester und Terephthalsäure-bis-glykolester.

Als mehrwertige Alkohole kommen z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol-1,4 und/oder -2,3, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol, 1,4-Bis-hydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-1,2,6, Pentaerythrit, Chinit, Mannit, und Sorbit, Formit, Methylglykosit, ferner Di-, Tri-, Tetra- und höhere Poly-ethylen-, Poly-propylen-, sowie Poly-butylen-Glykole in Frage.

Die Polyester können anteilig endständige Carboxylgruppen aufweisen. Auch Polyester aus Lactonen, z.B. ϵ -Caprolacton oder Hydroxycarbonsäuren, z.B. ϵ -Hydroxycapronsäure sind einsetzbar.

Auch die erfindungsgemäß in Frage kommenden, mindestens 2, in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 3, Hydroxylgruppen aufweisenden Polyether sind solche der an sich bekannten Art und werden z.B. durch Polymerisation von

5 Epoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z.B. in Gegenwart von Lewis-Katalysatoren, oder durch Anlagerung dieser Epoxide, vorzugsweise Ethylenoxid und Propylenoxid, gegebenenfalls im Gemisch

10 oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen wie Wasser, Alkohole, Ammoniak oder Amine, z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Dimethylolpropan, Glycerin, Sorbit, Succrose, Formit oder Formose, sowie 4,4'-Dihydroxy-diphenylpro-

15 pan, Anilin, Ethylendiamin oder Ethanolamin hergestellt. Auch OH-Gruppen aufweisende Polythioether, Polybutadiene, Polyacetale, Polycarbonate oder Polyesteramide sind einsetzbare Ausgangsprodukte. Auch bereits Ure-

20 than- und/oder Harnstoffgruppen enthaltende Polyhydroxylverbindungen, sowie gegebenenfalls modifizierte natürliche Polyole, wie Ricinusöl, sind geeignet.

Erfindungsgemäß können gegebenenfalls auch Polyhydroxylverbindungen eingesetzt werden, in welchen hochmolekulare Polyaddukte bzw. Polykondensate oder Polymerisa-

25 te in feindisperser oder gelöster Form enthalten sind. Derartige Polyhydroxylverbindungen werden z.B. erhalten, wenn man Polyadditionsreaktionen (z.B. Umsetzungen zwi-

5 schen Polyisocyanaten und aminofunktionellen Verbindungen) bzw. Polykondensationsreaktionen (z.B. zwischen Formaldehyd und Phenolen und/oder Aminen) in situ in den obengenannten, Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen ablaufen läßt.

10 Auch die Vinylpolymerisate modifizierte Polyhydroxylverbindungen, wie sie z.B. die Polymerisation von Styrol und/oder Acrylnitril in Gegenwart von Polyethern oder Polycarbonatpolyolen erhalten werden, sind für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet.

15 Vertreter der genannten erfindungsgemäß zu verwendenden höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen sind z.B. in High Polymers, Vol. XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", verfaßt von Saunders - Frisch, Interscience Publishers, New York, London, Band I, 1962, Seiten 32 - 42 und Seiten 44 - 54 und Band II, 1964, Seiten 5 - 6 und 198 - 199, ferner im Kunststoff-Handbuch Band VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, z.B. auf den Seiten 45 bis 71, sowie in der DE-OS 20 29 20 501, Seite 17 bis Seite 24 aufgeführt. Selbstverständlich können Mischungen der obengenannten Verbindungen, z.B. Mischungen von Polyethern und Polyestern, eingesetzt werden.

25 Bevorzugt werden erfindungsgemäß die in der Polyurethanchemie an sich bekannten Polyhydroxy-polyether der genannten Art mit 2 bis 6, besonders bevorzugt mit etwa 2 bis 3 Hydroxylgruppen vom Molekül und einem statistisch

oder segmentiert eingebauten Ethylenoxidgehalt von mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 15, besonders bevorzugt mit mindestens 20 Gew.-%, als höhermolekulare Polyole eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt werden
5 Polypropylenetherpolyole mit mindestens 20 Gew.-% Ethylenoxid, bei denen mindestens 15 Gew.-% der OH-Endgruppen primäre Hydroxylgruppen sind.

Der Gehalt an Polyolen in der erfindungsgemäß zu verwendenden, gelbildenden Mischung beträgt etwa 80 - 99
10 Gew.-%, vorzugsweise etwa 85 bis 98 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der gelbildenden Mischung aus Polyurethanausgangskomponenten.

Bei den in den erfindungsgemäßen Gelen zu verwendenden organischen Di- und/oder Polyisocyanaten handelt es
15 sich um die in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Di- bzw. Polyisocyanate, wie sie z.B. von W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136 beschrieben
20 werden, wobei die Diisocyanate als Monomere oder in modifizierter Art, z.B. biuretisiert, allophanatisiert, carbodiimidisiert, trimerisiert oder polyolmodifiziert, Verwendung finden können.

Beispielhaft seien genannt: 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, ferner Cyclobutan-1,3-
25

diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat,
sowie beliebige Gemische dieser Stellungs- und/oder
Stereoisomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-tri-methyl-5-iso-
cyanatomethyl-cyclohexan, 2,4- und/oder 2,6-Hexahydro-
5 toluylendiisocyanat, Hexahydro-1,3- und/oder -1,4-
phenylen-diisocyanat, Perhydro-2,4'- und/oder -4,4'-
diphenylmethan-diisocyanat, sowie beliebige Gemische
dieser Stellungs- und/oder Stereoisomeren, ferner 1,3-
und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylen-
10 diisocyanat, Diphenylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-
diisocyanat, sowie beliebige Gemische ihrer Isomeren,
und Naphthylen-1,5-diisocyanat.

Ferner kommen beispielsweise in Frage: Triphenylmethan-
4,4',4''-triisocyanat, Polyphenyl-polymethylenpolyiso-
15 cyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation
und anschließende Phosgenierung erhalten werden, m-
und p-Isocyanatophenylsulfonyl-isocyanate, perchlorier-
te Arylpolyisocyanate, Carbodiimidgruppen aufweisende
Polyisocyanate, Norbornandiisocyanate, Allophanatgruppen
20 aufweisende Polyisocyanate, Isocyanuratgruppen auf-
weisende Polyisocyanate, Urethangruppen aufweisende
Polyisocyanate, acylierte Harnstoffgruppen aufweisende
Polyisocyanate, Biuretgruppen aufweisende Polyiso-
cyanate, durch Telomerisationsreaktionen hergestell-
25 te Polyisocyanate, Estergruppen aufweisende Poly-
isocyanate, Umsetzungsprodukte der o.g. Isocyanate
mit Acetalen und polymere Fettsäureester enthaltende
Polyisocyanate in Betracht. Diese für die Umsetzung

geeigneten Polyisocyanate werden eingehend in der DE-OS 29 20 501, Seite 13, Zeilen 13 bis Seite 16, Zeile 2 beschrieben. Bevorzugte aromatische Di- und Triisocyanate sind 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat, und 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat und ihre modifizierten Typen, sowie ihre mit tri- und tetrafunktionellen Polyolen hergestellten mehrfunktionellen Derivate oder Trimerisierungsprodukte. Bevorzugte Polyisocyanate sind z.B. 1,6-Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Methylcyclohexan-2,4- und/oder -2,6-diisocyanat, Dicyclohexylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanate und ihre biuretisierten oder trimerisierten polyfunktionellen Derivate.

Alle obengenannten Di- und/oder Polyisocyanate können auch in beliebigen Gemischen eingesetzt werden.

Der Gehalt an Di- und/oder Polyisocyanaten in den gelbildenden Mischungen aus Polyolen und Polyisocyanaten beträgt ca. 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung.

Bei den zur Gelbildung zu verwendenden Katalysatoren für die Reaktion zwischen Hydroxyl- und Isocyanatgruppen handelt es sich vorzugsweise um solche der in der Polyurethanchemie an sich bekannten Art, z.B. tertiäre Amine, wie Triethylamin, n-Tetramethylethyldiamin, 1,4-Diaza-bicyclo-(2,2,2)-octan, N,N-Dimethylbenzylamin, N-Methyl-N'-dimethylaminoethyl-

piperazin, Pentamethyldiethylentriamin, oder auch als Katalysatoren bekannte Mannichbasen aus sekundären Aminen, wie Dimethylamin und Aldehyden (Formaldehyd) oder Ketonen (Aceton) und Phenolen in Frage, ferner Silaamine mit Kohlenstoff-Silicium-Bindungen, z.B. 2,2,4-Trimethyl-2-silamorpholin und 1,3-Diethylamino-methyl-tetramethyl-disiloxan. Erfindungsgemäß kommen auch organische Metallverbindungen, insbesondere organische Zinnverbindungen, als Katalysatoren verwendet werden, z.B. Zinn-(II)-acetat, Zinn-(II)-ethylhexoat und die Zinn-(IV)-Verbindungen, z.B. Dibutylzinndichlorid, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinmaleat in Betracht. Weitere geeignete Katalysatoren sind in der DE-OS 29 20 501 auf den Seiten 29, Zeile 5 bis Seite 31, Zeile 25 beschrieben.

Die Katalysatoren werden vorzugsweise in einer Menge zwischen 0,05 und 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gels, eingesetzt. Selbstverständlich können alle Katalysatoren als Gemische eingesetzt werden.

Als Wirkstoffe können erfindungsgemäß beispielsweise folgende Substanzgruppen bzw. Substanzen eingesetzt werden:

1. Biozide, wie z.B. Bakterizide, Fungizide, Algizide, Herbizide, Viruszide, Larvizide, Nematizide, Ektoparasitizide wie Tickizide oder Insektizide.
2. Pharmazeutika und/oder hautpflegende und -schützende Mittel, wie z.B. Antimykotika, Antiallergika, Antirheumatika, Antiseptika, Lokalanästhetika,

- durchblutungsfördernde Mittel, Venenmittel, Wund-
behandlungsmittel, Juckreiz-stillende Mittel
und Dermatika; weiterhin Feuchtigkeit enthaltende
Agentien, UV-Strahlen absorbierende Substanzen,
5 Bakteriostatika, Kosmetika sowie desodorisierende
Substanzen wie Halogenphenole oder Salicylsäure-
derivate oder desinfizierende Substanzen.
3. Naturwirkstoffe, wie etherische Öle, z.B. Eukalyp-
tusöl, Menthöl, Lockstoffe (Pheromone), Vi-
10 tamine oder Enzyme.
4. Duftstoffe natürlicher oder synthetischer Art,
worunter etherische Öle, Parfums oder Riechstoffe
aus bekannten duftenden Einzelkomponenten oder
Kompositionen zu verstehen sind, z.B. Anisöl,
15 Bergamotteöl, Kampferöl, Nelkenöl, Lemongras-
öl, Lavendelöl, Pfefferminzöl, Rosenöl oder Zimt-
öl; weitere geeignete Komponenten sind in der
DE-OS 25 21 265 angeführt.
5. Stempel- und Blockfarben, bzw. Tinte und Malstifte
20 auslöschende Substanzen.
6. Reinigungs- und Pflegemittel für Leder und Kunst-
stoffe, z.B. gegebenenfalls gefärbte Wachse,
Fleckentfernungsmittel.

7. Alterungsschutzmittel, z.B. Antioxidantien wie Dodecylgallat oder tert.-Butyl-substituierte Phenole, UV-Absorber, Lichtschutzmittel, Antistatika wie ethoxylierte Alkylphenole und Konservierungstoffe.
- 5 8. Pflanzennährstoffe wie anorganische Salzgemische, ferner Frischhaltungsmittel für Blumen und Wachstumsregulatoren.
- 10 9. Antifoulingmittel und Holzschutzmittel: z.B. Pulver von Kupfer-, Quecksilber- oder Zinn-Verbindungen, sowie Pentachlorphenole und Dinitrophenole.
- 15 10. Detergentien und Waschlifsmittel, wie Alkylarylsulfonate, Fettalkoholsulfate, Fettalkohol-Ethylenoxid-Addukte, Weichspülmittel, Formspülmittel, Schaumdämpfer und Aufheller.
11. Fotohärtbare Gemische.

Der Gehalt an Wirkstoffen in den erfindungsgemäßen Gelmassen beträgt 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 35 Gew.-% und besonders 0,75 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Gelmasse (Komponenten 1-4). Es kann jedoch bei sehr aktiven Zusatzstoffen, z.B. Pheromonen, auch niedriger (z.B. < 0,01 %) sein.

25 Eine mögliche Begrenzung der Art der einzusetzenden Wirkstoffe ergibt sich bei solchen Wirkstoffen, welche so reaktive chemische Gruppen enthalten, daß

sie unter den Bedingungen der gelbildenden Polyurethanreaktion weitgehend oder vollständig fixiert werden und bleiben und die Wirkstoffe nicht mehr zu entweichen in der Lage sind.

- 5 Als in den erfindungsgemäßen Gelen gegebenenfalls zusätzlich enthaltene Füll- und Zusatzstoffe sind die in der Polyurethanchemie an sich bekannten Stoffe zu verstehen, wie z.B. Füllstoffe, Pigmente und Kurzfasern auf anorganischer und organischer Basis, Metallpulver, färbende Agentien wie Farbstoffe und
- 10 Farbpigmente, wasserbindende Mittel, oberflächenaktive Substanzen wie Silikone, ferner Flammenschutzmittel oder flüssige Streckmittel mit einem Siedepunkt über 150°C. Als organische Füllstoffe seien beispielsweise
- 15 Schwerspalt, Kreide, Gips, Soda, Titandioxid, Zeolithe, Quarzsand, Kaolin, Ruß und Mikrogaskugeln genannt. Von den organischen Füllstoffen können z.B. Pulver auf Basis von Polystyrol, Polyvinylchlorid, Harnstoff-Formaldehyd und Polyhydrazodicarbonamid eingesetzt werden. Als Kurzfasern kommen z.B. Glasfasern
- 20 von 0,01 bis 1 mm Länge oder Fasern organischer Herkunft, z.B. Polyester-, Polyamid-, Aramid- oder Kohlenstoff-Fasern in Frage. Metallpulver, wie z.B. Eisen- oder Kupferpulver, können ebenfalls mitver-
- 25 wendet werden. Zur Einfärbung der Gele können nichtmigrierende Farbstoffe und Farbpigmente auf organischer oder anorganischer Basis verwendet werden. Als oberflächenaktive Substanzen seien z.B. Zellulosepulver, Aktivkohle und Kieselsäurepräparate ge-
- 30 nannt. Als Flammenschutzmittel können z.B. Natriumpolymethaphosphate zugesetzt werden. Als flüssige

Streckmittel bzw. Weichmacher können die üblichen Verbindungen mitverwendet werden, z.B. Alkyl-, Alkoxy- oder Halogen-substituierte aromatische Verbindungen, wie Dodecylbenzol, ortho-Dichlorbenzol, chloriertes Paraffin oder Dodecylsulfonsäureester. Weiterhin können als flüssige Streckmittel auch höhermolekulare Polyole eingesetzt werden, deren Hydroxylgruppen verethert, verestert oder urethanisiert sind. Der Gehalt an diesen Streck- und Füllstoffen beträgt bis zu 50 %, vorzugsweise unter 25 %, bezogen auf die Summe aus 1 + 2.

Für die Formulierungen der dem jeweiligen Anwendungszweck angepaßten erfindungsgemäßen Gelmassen können weiterhin die unterschiedlichsten Hilfsmittel mitverwendet werden. Sollen z.B. Pharmazeutika den erfindungsgemäßen Gelen inkorporiert werden, so können Resorptionshilfsmittel wie Phosphorlipide, Löslichkeitsverbesserer wie Polyethylenglykole oder Propylenglykole, Emulgatoren wie Glycerinfettsäureester, Spreitmittel wie Silikonöle, Fettsäureester oder Triglyceride, sowie hautpflegende Substanzen wie 2-Octyl-dodecanol bei der Gelbildung mit zugesetzt werden.

Bei Biocid-haltigen Formulierungen, die feste Wirkstoffe enthalten sollen, ist es vorteilhaft, gegebenenfalls Spreitmittel und insbesondere Weichmacher, wie Dibutylphthalat, bei der Gelbildung zuzusetzen.

Als Spreitmittel kommen folgende Substanzen in Betracht:
Silikonöle verschiedener Viskosität, Fettsäureester
wie Laurinsäurehexylester, Dipropylenglykolpelargonat,
Ester verzweigter Fettsäuren mittlerer Kettenlänge
5 mit gesättigten C_{16} - C_{18} -Fettalkoholen, wie Isopropyl-
myristat, Isopropylpalmitat, Capryl-/Caprinsäure-
ester von gesättigten Fettalkoholen der Kettenlänge
 C_{12} bis C_{18} , Isopropylstearat, Ölsäuredecylester,
wachsartige Fettsäureester wie Adipinsäurediisopropyl-
10 ester, Triglyceride, wie Capryl-/Caprinsäuretrigly-
cerid, Triglyceridgemische mit Pflanzenfettsäuren der
Kettenlänge C_8 bis C_{12} oder anderen speziell ausge-
wählten natürlichen Fettsäuren, Partialglyceridge-
mische oder Monoglyceride, ferner Fettalkohole, wie
15 Isotridecyl-Alkohol, 2-Octyl-dodecanol oder Oleylalko-
hol, oder Fettsäuren wie Ölsäure oder Stearinsäure. Be-
sonders gut spreitende Öle sind Isopropylmyristat, Iso-
propylstearat, Isopropylpalmitat, Laurinsäurehexyl-
ester, Ölsäuredecylester, Dibutylstearat, Dibutyl-
20 sebacat, Paraffinöl, Ethylhexyl-palmitat/-stearat,
bzw. Iso-tridecyl-stearat.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen, wirkstoffhal-
tigen Gelmassen kann kontinuierlich oder diskonti-
nuierlich vorgenommen werden. Die Arbeitsweise hängt
25 u.a. von der Form ab, die man den erfindungsgemäßen
Gelen im Hinblick auf ihre Anwendung geben möchte.

Man kann nach dem One-shot- oder dem Prepolymer-
Verfahren arbeiten. Beim One-shot-Verfahren werden
alle Komponenten, d.h. Polyole, Di- und/oder Poly-
30 isocyanate, Wirkstoffe, Katalysatoren und gegebenen-

falls Füll- und Zusatzstoffe auf einmal zusammengegeben und intensiv miteinander vermischt, wobei die Wirkstoffe vorzugsweise in den Polyolkomponenten gelöst oder dispergiert werden.

- 5 Beim Prepolymerverfahren sind zwei Arbeitsweisen möglich. Entweder stellt man zunächst ein Isocyanat-Prepolymer her, indem man einen entsprechenden Anteil der Polyolmenge (+ Wirkstoff) der gesamten, für die Gelbildung vorgesehenen Isocyanatmenge umsetzt, und fügt
10 dann dem erhaltenen Prepolymer die restliche Menge an Polyol (gegebenenfalls weitere Wirkstoffe), sowie gegebenenfalls weitere Füll- und Zusatzstoffe zu und mischt intensiv, oder man setzt die gesamte, für die Gelbildung vorgesehene Menge an Polyol (+ Wirkstoff)
15 mit einem Teil der Polyisocyanatmenge zu einem OH-Prepolymer um und mischt anschließend die restliche Menge an Polyisocyanat zu.

- Eine erfindungsgemäß besonders vorteilhafte Arbeitsweise ist eine Variante aus dem One-shot-Verfahren und
20 dem OH-Prepolymer-Verfahren. Hierbei werden das Polyol bzw. Polyolgemisch, die Wirkstoffe, gegebenenfalls die Füll- und Zusatzstoffe, der Katalysator und zwei verschiedene Diisocyanate in einem Schuß zusammengegeben und intensiv vermischt, wobei ein Di- oder
25 Polyisocyanat aromatischer und ein Di- und/oder Polyisocyanat aliphatischer Natur ist. Man kann davon ausgehen, daß durch die stark unterschiedliche Reaktivität der beiden Polyisocyanate zunächst ein Hydroxyl-Prepolymer entsteht, das sodann innerhalb von

Minuten mit dem anderen Polyisocyanat unter Gelbildung reagiert. Es werden hierdurch Gele mit besonders hoher Zähigkeit erhalten.

5 Bei diesen Verfahrensweisen kann die Förderung, Dosierung und Mischung der Einzelkomponenten oder Komponentengemische mit den für den Fachmann in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten Vorrichtungen erfolgen:

10 Für den Fachmann besonders überraschend ist es, daß auch bei relativ niedrigen Isocyanatkennzahlen (z.B. 30) und einer Polyolkomponente mit einheitlich reaktiven OH-Gruppen (so daß keine selektive Reaktion eines Teils der Polyolkomponente mit dem Polyisocyanat zu erwarten ist) Gele mit einer hochmolekularen, vernetzten, in Dimethylformamid unlöslichen Matrix und
15 nicht bloß durch Urethangruppen modifizierte flüssige Polyole (OH-Prepolymere) erhalten werden.

Es ist dabei zur Erzielung einer guten Matrixstruktur vorteilhaft, die Umsetzung zwischen den Polyolen und
20 den Polyisocyanaten bei relativ niedrigen Temperaturen, z.B. unter 50°C, vorzugsweise bei Raumtemperatur, durchzuführen.

Will man für die Anwendung z.B. Formteile herstellen, so ist die diskontinuierliche Arbeitsweise anzuraten.
25 Soll das erfindungsgemäße Polyurethangel jedoch in Stücken geeigneter Abmessungen hergestellt werden, dann ist eine kontinuierliche Verfahrensweise oft

günstiger. In diesem Fall produziert man zunächst eine endlose Folie oder Platte, die man anschließend in einzelne Stücke zerteilen kann.

5 Bei der kontinuierlichen Herstellung kann das Wirkstoff enthaltende gelfähige Gemisch auch, bevor es durch die Gelbildung erstarrt, gesprüht, gegossen oder gerakelt werden. Hierbei kann das gelfähige, wirkstoffhaltige Gemisch auf die verschiedenartigsten Materialien auf Basis von natürlichen oder syn-
10 thetischen Rohstoffen aufgebracht werden, z.B. auf Matten, Vliese, Gewirke, Gestricke, Schaumfolien, Kunststoff-Folien bzw. -platten, oder in gewünschte Formen eingegossen werden.

15 Die Bedingungen während der Gelbildung lassen sich auch in der Weise variieren, daß man entweder kompakte oder geschäumte Gele erhält. Wird z.B. Luft in das gelfähige Gemisch eingeschlagen, so erhält man Schaumgele.

20 Die Anwendung der erfindungsgemäßen, wirkstoffhaltigen Gelmassen kann in den verschiedensten Formen, wie z.B. als Granulat, Folie, Platte, Block, Stab oder Formteil, erfolgen. Die Wahl hängt vom jeweiligen Anwendungszweck und der gewünschten Abgabekonzentration der Wirkstoffe ab. Hierbei können die
25 Wirkstoffe über Wochen und Monate aus den erfindungsgemäßen Gelen herausdiffundieren und in Abhängigkeit von ihrer Flüchtigkeit an die Gasphase und/oder bei Kontakt der erfindungsgemäßen Gelmassen mit festen oder flüssigen Materialien bzw. Substanzen

(z.B. die Tierhaut oder Wasser) an die kontaktierten Materialien abgegeben werden.

Die erfindungsgemäßen wirkstoffhaltigen Gele eignen sich zur längerfristigen Abgabe der inkorporierten Wirkstoffe zu den unterschiedlichsten Anwendungszwecken, wie z.B. als dermatologische Substanzen enthaltende Pflaster zur Befestigung auf der Haut, als insektizidhaltige Bänder und Platten zur Bekämpfung von Fliegen und Ungeziefer, z.B. zur Beseitigung von Zecken und Flöhen an Tieren, als duftstoffhaltige Platten und Formteile zur Beduftung von Räumen, als desodorisierende Masse zur Übertragung auf die Haut, als Druck- oder Stempelplatten geringer Trocknungstendenz, als Schuhputzmittel zum Auftragen von Farbe und Wachsen, als insektizidhaltiger Baumring gegen Insekteneinwirkung, als Gleitmittel mit Antistatikwirkung und anderes mehr.

Ein wesentlicher Vorteil der erfindungsgemäßen wirkstoffhaltigen Gele gegenüber den wasserhaltigen Wirkstoffgelen ist eine höhere Stabilität von hydrolyseanfälligen aktiven Reagentien, wie z.B. Insektiziden, Pflanzenschutzmitteln, Duftstoffen oder Pharmazeutika während der Lagerung und des Wirkungszeitraumes der Gele.

Ein weiterer wesentlicher Vorteil der neuen Gelmassen ist, daß auch inkorporierte feste bzw. schwerflüchtige Wirkstoffe herauswandern und damit über einen längeren Zeitraum wirksam sein können, wenn

3103499

29

- 26 -

sie eine gewisse Löslichkeit in den Polyolen als Dispergiermittel aufweisen. In dieser Hinsicht stellen die erfindungsgemäßen Gele eine wertvolle Verbesserung gegenüber solchen massiven und geschäumten Polyurethanen
5 dar, bei deren Herstellung die reaktiven Komponenten in Mengen, die einer Isocyanatkennzahl von 70 bis 200 entsprechen, eingesetzt werden, und bei welchen keine wesentlichen Mengen an freien Polyolen den erfindungsgemäßen Effekt bewirken können, sondern im Gegenteil
10 die hohe Vernetzungsdichte das Auswandern von festen Wirkstoffen behindert.

Versuchsteil

Die folgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung. Mengenangaben sind als Gewichtsprozente bzw. Gewichtsteile zu verstehen, sofern nichts anderes angegeben ist.

In den Beispielen wurden die folgenden Polyisocyanate bzw. Polyole eingesetzt:

Polyisocyanat 1:

1,6-Hexamethylen-diisocyanat

10 Polyisocyanat 2:

Handelsübliches biuretisiertes 1,6-Hexamethylen-diisocyanat mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 3,6, einem NCO-Gehalt von 21 % und einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) von ca. 700 (Desmodur[®] N der Bayer AG).

Polyisocyanat 3:

Isomerengemisch aus 80 % 2,4- und 20 % 2,6-Toluylen-diisocyanat.

Polyisocyanat 4:

20 Durch Präpolymerisierung mit Tripropylenglykol verflüssigtes 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan; mittlere

3103499

31
- 26 -

NCO-Funktionalität 2,05, NCO-Gehalt 23. %.

Polyisocyanat 5:

5 Präpolymer aus 159 Teilen Polyisocyanat 3 und 1200 Teilen eines Polyethers der OH-Zahl 28, hergestellt durch Anlagerung von 60 Teilen Ethylenoxid und 40 Teilen Propylenoxid an Glycerin.

10 Die in den Beispielen verwendeten Polyether-Polyole sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt. TMP steht in der Tabelle für Trimethylolpropan; PG für 1,2-Propylenglykol; Gly für Glycerin und PE für Pentaerythrit.

Polyol Nr.	Propylenoxid %	Ethylenoxid %	Starter- molekül	OH- Zahl	OH- Funktio- nalität
1	80	20	TMP	36	3
2	100	-	PG	56	2
3	45	55	TMP	56	3
4	100	-	TMP	56	3
5	90	10	TMP	56	3
6	85	15	TMP	56	3
7	83	17	TMP	34	3
8	100	-	Sorbit	46	6
9	40	60	Gly	28	3
10	100	-	TMP/PG (84:16)	46	2,75
11	100	-	PE	45	4
12	50	50	PG	56	2
13	80	20	PG	28	2
14	82	18	TMP	35	3
15	63	37	Sorbit	30	6

Polyol 16 ist ein teilverzweigter Polyester aus Adipin-
säure, Diethylenglykol und TMP. Mittleres Molekular-
gewicht: ca. 2000; mittlere OH-Funktionalität: 2,3.

Beispiel 1

80 Teile des Polyethers (1), 15 Teile Methylbutyrat als Duftstoff, 1,2 Teile Dibutylzinndilaurat und 4 Teile Polyisocyanat (2) werden innerhalb 1 Minute intensiv
5 vermischt. Nach 15 Minuten bildet sich ein elastisches Gel. In Form eines Formkörpers wie z.B. eines Kegels, einer Platte oder einer Rosennachbildung, kann dieses Gel zur längerfristigen Beduftung von Schränken, Räumen, Automobilen oder Müllbehältern verwendet wer-
10 den.

Beispiel 2

10 Teile Polyether 1, 40 Teile Polyether 2 und 8 Teile eines Parfumöls (aus 60 Gew.-% Isobornylacetat und 40 Gew.-% des Anlagerungsproduktes von 10 Mol Ethylen-
15 oxid an 1 Mol Nonylphenol, 50 Teile Polyether (3) und 0,15 Teile K-Sorbinat, 1,5 Teile Dibutylzinndilaurat und 6 Teile Polyisocyanat (2) werden innerhalb 1 Minute intensiv vermischt. Nach 15 Minuten bildet sich ein klares, elastisches Gel, dessen Oberfläche
20 klebfrei ist und das als Duftstoffspender zur Luftverbesserung in Räumen benutzt werden kann. Das Duftstoffgel behält seine Struktur und Wirksamkeit über Monate bei.

Beispiel 3

25 Analog zu Beispiel 2 wird ein Gel hergestellt aus 10 Teilen Polyether 4, 50 Teilen Polyether 5, der 4 Teile

des Parfumöls von Beispiel 2 enthält, 40 Teilen Polyether (6), der 0,18 Teile Natriumbenzoat als Bakterizid enthält, 1,5 Teilen Dibutylzinndilaurat, und 6 Teile Polyisocyanat (2).

5 Beispiel 4

100 Teile Polyether (3), 5 Teile Triethylenglykoldimethylether, 8 Teile Duftöl 83/117 (Duftrichtung Zitrone; Produkt der Fa. Colgate Palmolive Peet Inc., USA), 2,5 Teile Dibutylzinndilaurat und 8 Teile Polyisocyanat (2) werden intensiv vermischt und in eine offene Form bis zu einer Höhe von 3 mm gegossen. Man erhält eine 3 mm starke Gelfolie, die in 1,5x10 cm große Streifen zerschnitten wird. Ein derartiger Streifen kann am Innenteil des Deckels einer Verpackung befestigt werden, die 4 bis 5 kg Waschmittelpulver enthält. Auf diese Weise erzielt man eine Beduftung des Waschmittels, ohne das die Gefahr einer Zerstörung des Duftstoffes durch die Bestandteile des Waschmittels (Oxydationsmittel) besteht.

20 Beispiel 5

3500 Teile Polyether (3), der 350 Teile Pentachlorphenol enthält, 700 Teile Polyether 7, der 14 Teile K-Sorbinat enthält, 2800 Teile Polyether 2, dem 50 Teile eines hochmolekularen Polyethylenoxids zuge-
25 mischt sind, und 35 Teile Dibutyl-zinn-dilaurat werden in einem Rührkessel bei 22°C homogen gemischt.

Die Mischung wird mittels einer Zahnrumppe einem statischen Mischer zugeführt. Aus einem getrennten Vorratsbehälter werden diesem Mischer mittels einer weiteren Zahnrumppe gleichzeitig 4 73 Teile Polyisocyanat (2) so zugeführt, daß zu jeder Zeit das Mischungsverhältnis der Komponenten gleich ist und dem Verhältnis der Gesamtmengen entspricht. Die aus dem statischen Mischer ausfließende weißlich-trübe Lösung wird in eine quadratische Umhüllung gegossen. Nachdem die Gelbildungsreaktion abgeschlossen ist, wird ein weiches, formbeständiges, unter Druck deformierbares Gel erhalten, das als desodorisierender Gelstift zur Verhinderung von Schweißgeruch durch bakterielle Zersetzung benutzt werden kann.

15 Beispiel 6

75 Teile Polyether (1), 20 Teile o,o-Dimethyl-o-(2,2-dichlorvinyl)-phosphorsäureester (DDVP, Insektizid), 1,2 Teile Dibutyl-zinn-dilaurat und 3,8 Teile Polyisocyanat 2 werden innerhalb von 1 Minute intensiv vermischt. Nach ca. 10 Minuten bildet sich ein elastisches Gel, das in Form eines Streifens, der in einen perforierten Kunststoffbehälter gesteckt ist, als insektizides Gel zur längerfristigen Begasung der Atmosphäre, z.B. zur Bekämpfung von Ungeziefer oder von Kakerlaken in Küchen, benutzt werden kann.

Beispiel 7

1000 Teile Polyether 8, der 100 Teile des Insektizids DDVP (s. Beispiel 6) enthält, 45 Teile Polyisocyanat (3)

und 30 Teile Dibutylzinndilaurat werden mit Hilfe eines Laborrührers mit einer Rührscheibe bei Raumtemperatur innerhalb von 1 Minute intensiv vermischt. Man erhält ein weiches, elastisches, formstabiles Gel, das sich unter dem Einfluß einer darauf wirkenden Kraft leicht deformieren läßt.

Beispiel 8

100 Teile Polyether 9, 4,0 Teile Hexachlorophen und 0,48 Teile p-Hydroxybenzoesäure-ethylester enthaltend, werden mit 5,0 Teilen Polyisocyanat 4 und 2,8 Teilen Dibutyl-zinn-dilaurat zu einem weichen, elastischen, formstabilen Gel umgesetzt. Das Gel eignet sich zum Bestreichen von Haut zur Verhinderung von bakteriellen Schweißzersetzungen.

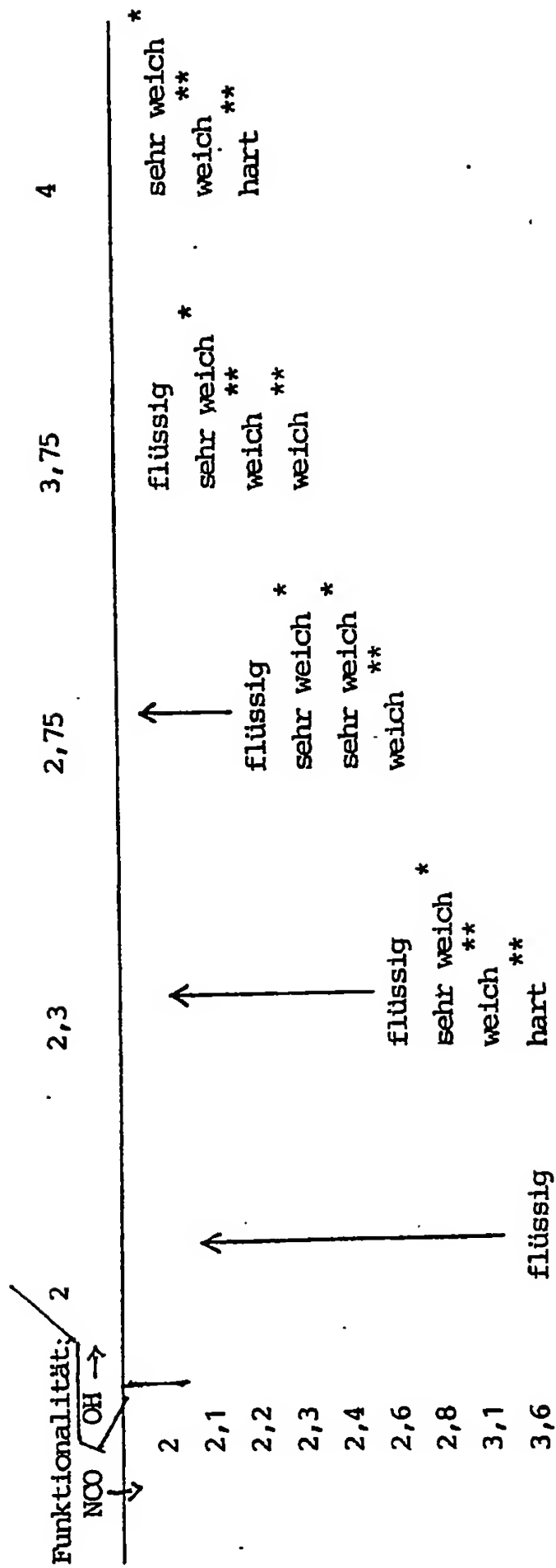
15 Beispiel 9

100 Teile Polyether (1) mit einer Temperatur von 70°C, 30 Teile 2-Isopropoxyphenyl-N-methyl-carbammat (ein Insektizid), 60 Teile Isopropylmyristat, 5 Teile Permethrinsäure-pentafluorbenzylester (ein Insektizid), 2 Teile Dibutyl-zinn-dilaurat, 0,3 Teile Eisenoxid-Pigment und 5,5 Teile Polyisocyanat (2) werden intensiv vermischt. Das Reaktionsgemisch wird in eine offene Form, die mit Synthetikleder ausgelegt ist, bis zu einer Schichtdicke von 5 mm gegossen. Nach der Erhärtung zum Gel werden 15 mm breite Streifen geschnitten, die aus einer Lederdekorschicht und einer wirkstoffhaltigen Gelschicht bestehen. Diese

Streifen werden mit einer Schnalle versehen und lassen sich dann als Halsbänder gegen Flöhe und Zecken bei Haustieren wie Katzen oder Hunden verwenden.

Beispiel 10

- 5 Analog zu Beispiel 1 werden unter Variation der OH- bzw. NCO-Funktionalität der Ausgangskomponenten Gele hergestellt, wobei die Isocyanat-Kennzahl jeweils 50 betrug. Die Eigenschaften der so erhaltenen Gele sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt; "flüssig"
- 10 bedeutet, daß infolge zu niedriger Funktionalität noch keine Gelstruktur ausgebildet wurde (nicht erfindungsgemäß). Als Isocyanatkomponente werden Polyisocyanat (1), Polyisocyanat (2) bzw. Gemische daraus mit der angegebenen mittleren NCO-Funktionalität verwendet;
- 15 die Polyolkomponenten bestanden aus den Polyolen 10 bzw. 11 bzw. 1:1-Gemischen von 2 und 10 bzw. 10 und 11, im Polyol werden jeweils 5 Gew.-% Karwen-^{L v}delöl als Duftstoff eingesetzt.



*) erfindungsgemäß

***) erfindungsgemäß bevorzugt

Es werden Duftträgergele erhalten.

3103499

- 38 -

00 00 81

Beispiel 11

5 Analog zu Beispiel 10 wurde die Abhängigkeit der Gelkonsistenz von der Funktionalität für die Isocyanatkennzahl 30 untersucht. Als Hydroxylkomponenten wurden die Polyole 10, 11, 8 bzw. ein 1:1-Gemisch aus 11 und 8 verwendet, wobei die Polyole jeweils 4 Gew.-% Lavendelöl enthalten.

Funktionalität: 2,75	4	4,8	6
NCO / OH →			
2			flüssig
2,1			sehr weich *
2,15			weich **
2,2		flüssig	weich-hart **
2,3		sehr weich *	hart **
2,4		sehr weich **	hart **
2,8	flüssig	weich *	hart *
3,6	sehr weich *	weich **	

*) erfindungsgemäß

**) erfindungsgemäß bevorzugt

10. Es werden Duftträgergele erhalten, welche eine langdauernde Riechstoffabgabe zeigen.

Beispiel 12

In Analogie zu Beispiel 10 wurde die Abhängigkeit der Gelkonsistenz von Isocyanatkennzahl und NCO-Funktionalität untersucht. Als Polyolkomponente wird ein
 5 1:1-Gemisch der Polyole 2 und 12 eingesetzt, welche 10 Gew.-% Lavendelöl als Duftstoff enthalten. Als Isocyanatkomponenten dienen Gemische der Polyisocyanate 1 und 2 in der angegebenen mittleren NCO-Funktionalität.

Funktionalität: NCO/ →		2,6	2,8	3,0	3,2
Kennzahl					
<hr/>					
55	} Vergleich	sehr weich			
52,5		flüssig			
<hr/>					
10	} erfindungs- gemäß	sehr weich	weich **		
47,5		(flüssig)	sehr weich *	weich **	hart **

*) erfindungsgemäß

**) erfindungsgemäß bevorzugt

Beispiel 13

Abhängigkeit der Gelkonsistenz von der NCO-Funktionalität bei konstanter Isocyanatkennzahl (50) und OH-Funktionalität (3).

15 Versuch 1: Polyolkomponente: Polyol 6
 Isocyanatkomponente: Verschiedene Gemische aus Polyisocyanaten 1 und 2.

3103499

41
- 28 -

Versuch 2: Polyolkomponente: Polyol 4/Polyol 6 (1:1),
(8 Gew.-% Buttersäuremethylester als Duft-
stoff enthalten);
Isocyanatkomponente: wie Versuch 1.

NCO-Funktionalität	Versuch 1	Versuch 2
2	flüssig	flüssig
2,1	flüssig	sehr weich-weich
2,2	sehr weich *	weich **
2,3	weich **	weich-hart **
5 2,4	weich-hart **	hart **
2,6	hart **	hart *
2,8	hart **	sehr hart *

*, **: Bedeutung sh. Beispiel 12

Beispiel 14

Abhängigkeit der Gelkonsistenz vom Mischungsverhältnis
Polyether mit primären Hydroxylgruppen/Polyether mit
sekundären Hydroxylgruppen. Die Polyole enthielten
10 10 Gew.-% Methylbutyrat.
Isocyanatkennzahl: 35
Isocyanatkomponente: Polyisocyanat 2

Die Gele wurden analog zu Beispiel 1 hergestellt.

Versuch	Polyol 6 (%)	Polyol 4 (%)	Gelkonsistenz
1	0	100	sehr weich
2	5	95	weich
3	15	85	weich bis hart
4	25	75	hart
5	35	65	sehr hart
6	45	55	hart
7	75	25	hart
8	100	0	weich bis hart

Beispiel 15

Für Versuch von Beispiel 14 wurde untersucht, wieviel
 des (praktisch nicht mitreagierenden) Polyols 4 bei
 5 sonst gleicher Rezeptur (10 Gew.-% Methylbutyrat im
 Polyolgemisch) dem Reaktionsansatz zugesetzt werden
 kann, so daß noch ein Gel erhalten wird. Wie die nach-
 folgende Tabelle zeigt, liegt die Grenze der Gelbil-
 10 dung für die gewählten Ausgangskomponenten bei einer
 Zusammensetzung, die (theoretisch berechnet) 28 Gew.-%
 Polyurethanmatrix und 72 Gew.-% freiem Polyol ent-
 spricht. Extraktionsversuche des Polyols zeigen prak-
 tisch Ergebnisse wie theoretisch berechnet.

3103499

43
- 40 -

Rezeptur (Teile)

Polyol 6	35	35	35	35	35
Polyol 4	65	100	105	120	150
Polyisocyanat 2	7	7	7	7	7
Dibutylzinndilaurat	3	3	3	4	5
% Polyurethanmatrix	38	29	28	25	21
Konsistenz	sehr hartes Gel *	sehr weiches Gel *	sehr weiches Gel **	Gel- teil- chen in Flüssig- keit	flüssig

*) und **) Bedeutung wie in Beispiel 12

Beispiel 16

Beispiel 15 wurde für Versuch 7 aus Beispiel 14 wiederholt. Die Grenze der Gelbildung lag hier bei 27 % Polyurethanmatrix.

Rezeptur (Teile)

Polyol 6	75	75	75	75	75
Polyol 4	25	65	75	90	100
Polyisocyanat 2	7	7	7	7	7
Dibutylzinndilaurat	3	4,5	4,5	5	5
% Polyurethanmatrix	38	28	26	24	22
Konsistenz	hartes Gel *	sehr weiches Gel *	sehr weiches Gel, teil- weise flüssig	Gel- teil- chen in Flüssig- keit	flüssig
*) erfindungsgemäß					

Beispiel 17

5 Für die Polyisocyanate 2, 3 und 4 wurde untersucht, welche Isocyanatkennzahl mindestens eingehalten werden muß, um bei der Reaktion mit verschiedenen Polyolen (unter Zusatz von 3 Gew.-% Methylbutyrat-Riechstoff) nach der Arbeitsweise von Beispiel 1 ein Gel zu erhalten: Die gefundenen Grenzwerte der Isocyanatkennzahl sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Polyisocyanat Nr. / → Polyol Nr.	2	4	3
↓ 8	20	30	32
15	18	35	37
11	30	45	47
3	25	55	60
9	25	55	65
10	32	65	70
12	40	-	-
13	50	50	52
16	20	50	52

Beispiel 18

100 Teile Polyether 1 mit einer Temperatur von 70°C,
25 Teile 2-Isopropoxyphenyl-N-methyl-carbamat (Insek-
tizid), 10 Teile 3-Phenoxy-4-fluor- α -cyanobenzyl-2,2-
5 dimethyl-3-[2-(4-chlorphenyl)-2-chlorvinyl]-cyclopro-
pancarboxylat (Insektizid), 2,5 Teile Dibutylzinndi-
laurat und 5,5 Teile Polyisocyanat 2 werden intensiv
vermischt. Das erhaltene Gel kann in Form von Platten,
Streifen oder Formkörpern an Nutztieren, wie Rindern,
10 in geeigneter Weise am Schwanz, Hals, an den Hörnern
oder Ohren (Ohrmarken) befestigt werden. Auf diese
Weise sind die Tiere wochenlang gegen zahlreiche
schädliche tierische Parasiten (Ektoparasiten) ge-
schützt.

15 Beispiel 19

100 Teile Polyether 1, 15 Teile Diphenyl-acetylenyl-
imidazolyl-methan (Algizid), 2 Teile Dibutylzinn-
dilaureat und 5 Teile Polyisocyanat 2 werden intensiv
vermischt. Nach 15 Minuten erhält man ein elastisches
20 Gel. Ein derartiges Gel ist zur Beschichtung von z.B.
Schiffen, Seetonnen oder Kaimauern im Unterwasser-
bereich geeignet, um den Bewuchs von Algen, Seepocken,
Miesmuscheln und anderen Meereslebewesen zu verhin-
dern.

Beispiel 20

100 Teile Polyether 3, 5 Teile Menthol, 2,5 Teile
Dibutylzinndilaurat und 8 Teile Polyisocyanat 2 wer-
den intensiv vermischt. Die erhaltene Reaktionsmi-
5 schung wird auf ein engmaschiges steifes Kunststoff-
gitter aus Polyethylen aufgegossen und erstarrt inner-
halb von 30 Minuten zu einer elastischen Gelmasse.
Ein derartiger Menthol-haltiger Strip kann für medi-
zinische Zwecke (Inhalation von Menthol) verwendet
10 werden.

Beispiel 21

100 Teile Polyether 1, 5 Teile Nonylphenol, 5 Teile
Dodecylbenzyltrimethylammonium-chlorid, 1,5 Teile
Dibutylzinndilaurat und 5 Teile Polyisocyanat 2
15 werden intensiv vermischt. Das Reaktionsgemisch wird
in eine offene Form mit den Abmessungen 1x2x10 cm
gegossen. Der erhaltene Gelstab wird in eine 2x2x10 cm
große Schale gelegt, die im Toilettenbecken in ge-
eigneter Form derart befestigt wird, daß das Gel
20 beim Wasserspülen jeweils stark gewässert wird. Auf
diese Weise läßt sich eine längerfristige Desinfek-
tion des Toilettenbeckens erzielen.

Beispiel 22

100 Teile Polyether 3, 30 Teile Kaliumdichromat/Penta-
25 chlorphenol (1:1), 3 Teile Dibutylzinndilaurat und 8
Teile Polyisocyanat 2 werden intensiv vermischt.

Das erhaltene Reaktionsgemisch wird auf ein Polyester-
gewebe in 5 mm Stärke aufgetragen, auf welchem das Ge-
misch zu einem Gel erhärtet. Derartig beschichtete
Polyestergewebe können in Form von Bandagen zum Um-
kleiden von Holzmasten im Übergangsbereich Erde/Luft
5 verwendet werden, um das Holz gegen Fäulnis zu schüt-
zen.

Beispiel 23

100 Teile Polyether 3, 15 Teile Natrium-dodecylbenzol-
10 sulfonat, 2,5 Teile Dibutylzinndilaurat und 8 Teile
Polyisocyanat 2 werden intensiv vermischt und auf
eine 10 mm starke offenzellige Folie aus Polyurethan-
schaum (Polyesterbasis) gesprüht. Eine derartig im-
prägnierte Folie, aufgeklebt auf einem Schwamm aus
15 Polyether-Weichschaum, kann zu Reinigungszwecken
verwendet werden.

Beispiel 24

100 Teile Polyether 3 mit einer Temperatur von 40°C,
15 Teile 1-Methyl-1-alkylamidoethyl-2-alkyl-imidazo-
20 linium-methosulfat (kationische quartäre Imidazolin-
verbindung der Fa. Ashland Chemical, Co., USA; Wäsche-
weichmacher), 0,2 Teile Heliofast-Yellow C.I. No.
11680, 2 Teile Dibutylzinndilaurat und 8 Teile Poly-
isocyanat 2 werden intensiv vermischt. Das erhaltene
25 Reaktionsgemisch wird in 3 mm starker Schicht auf ein
Polypropylenvlies gegossen. Nach ca. 10 Minuten erhält
man eine elastische Gelschicht. Das gelbeschichtete
Vlies ist zum Weichmachen von Wäsche in Trommeltrock-
nern geeignet.


Active ingredient-containing gel compositions having a depot action based on a polyurethane matrix and relatively high-molecular-weight polyols, and a process for the preparation thereof

(17)

Patent number: DE3103499

Also published as:

Publication date: 1982-08-26

 JP57155251 (A)

Inventor: SCHAEPEL DIETMAR DR (DE)

Applicant: BAYER AG (DE)

Classification:

- international: C08L75/04; C08G18/40; C08G18/10; C09B67/46; C09D11/02; C09D17/00; C09D5/14; A01N25/10; A61K9/00; A61K7/46; C11D17/00; A61K47/00

- european: A01N25/10, A23L1/22B4, A61K8/87, A61L9/04G, B01J13/00D, B27K3/14, C08G18/08, C08L75/04, C11D17/00B6

Application number: DE19813103499 19810203

Priority number(s): DE19813103499 19810203

Abstract of DE3103499

The invention relates to active ingredient-containing, anhydrous gel compositions having a depot action, comprising a polyurethane matrix and relatively high-molecular-weight polyols as dispersion medium, and active ingredients, and to a process for the preparation of the gel compositions in the presence of the active ingredients. Active ingredients which can be used are biocides, pharmaceuticals, ethereal oils, fragrances, paints, detergents, anti-ageing agents, lubricants and antistatics, inter alia. The process is characterised in that

- a) one or more di- and/or polyisocyanates are reacted with
 - b) one or more polyhydroxyl compounds having a molecular weight of from 1000 and 12000 and an OH number of between 20 and 112,
 - c) from 0.1 to 50 % by weight of active ingredients, based on a) -e), optionally
 - d) catalysts for the reaction between isocyanate and hydroxyl groups, and optionally
 - e) fillers and additives known per se from polyurethane chemistry,
- where the isocyanate characteristic number is between 15 and 60, the product of the functionalities of the polyurethane-forming components is at least 5.2, and the polyhydroxyl compounds are essentially free from hydroxyl compounds having a molecular weight of below 800.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY